

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-006909

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
C22C 38/00  
C25D 7/00  
H01F 1/08  
H01F 41/02

(21)Application number : 2000-002223

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 11.01.2000

(72)Inventor : YOSHIMURA MASAYUKI  
NISHIUCHI TAKESHI  
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 11018426	Priority date : 27.01.1999	Priority country : JP
11115835	23.04.1999	JP
11115836	23.04.1999	JP

(54) RARE-EARTH BASED PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high precision in the thickness of an anticorrosive film by firmly and densely forming a metal fine particle adherent layer on metal constituting the surface of a magnet by making use of a surface chemical reaction (mechanochemical reaction) of a pure metal surface.

SOLUTION: When rare-earth based permanent magnet and a metal fine product are put in a treating tank, such as a barrel device or a ball mill device and given vibration to both of them for agitation, metal fine particles are produced from the metal fine particle product. Then a metal fine particle deposit layer is formed on the metal which constitutes the surface of the rare-earth based permanent magnet, through mechanochemical reaction induced by the fresh surface of the metal. The metal fine particles consist of metal components such as of Cu, Fe, Ni, Co, Cr and the like, and those components having Vickers hardness not exceeding 60, such as Sn, Zn, Pb, Cd, In, Au, Ag, Al and the like which have great ductility. Desired metal pieces (of needle shape, columnar shape, lump shape and the like) can be used for the production of the metal fine particle product.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3278647

[Date of registration] 15.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6909

(P2001-6909A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト* (参考)
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H 4 K 0 2 4
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	K 5 E 0 6 2
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	A
41/02		41/02	G
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-2223 (P2000-2223)

(22) 出願日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-18426

(32) 優先日 平成11年1月27日 (1999.1.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-115835

(32) 優先日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-115836

(32) 優先日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 吉村 公志

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂やカップリング剤などの第三の成分を用いることなく、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を形成することにより、めっき被膜などの耐食性被膜の形成を高い膜厚寸法精度で行うことができる希土類系永久磁石およびその簡易な製造方法を提供すること。

【解決手段】 磁石表面を構成する金属上に実質的に金属微粉のみからなる被着層を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁石表面を構成する金属上に実質的に金属微粉のみからなる被着層を有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項 2】 金属微粉が Cu、Fe、Ni、Co、Cr から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 3】 金属微粉が Cu 微粉であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 4】 金属微粉のヴィッカース硬度値が 60 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 5】 金属微粉が Sn、Zn、Pb、Cd、In、Au、Ag、Al から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 6】 金属微粉が Al 微粉であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 7】 希土類系永久磁石が R-Fe-B 系永久磁石であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 8】 希土類系永久磁石がボンド磁石であって、磁石表面の樹脂部分が Cu、Fe、Ni、Co、Cr から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなる金属微粉からなる被着層で被覆されていることを特徴とする請求項 2 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 9】 希土類系永久磁石がボンド磁石であって、磁石表面の樹脂部分がヴィッカース硬度値 60 以下の金属微粉からなる被着層で被覆されていることを特徴とする請求項 4 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 10】 被着層の膜厚が 0.001  $\mu\text{m}$  ~ 0.2  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 11】 被着層の膜厚が 0.001  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 4 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 12】 金属微粉の長径が 0.001  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 13】 希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面を構成する金属上に金属微粉生成物質から生成する金属微粉からなる被着層を形成することを特徴とする希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項 14】 処理容器がバレル装置の処理槽であることを特徴とする請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 15】 乾式的に処理を行うことを特徴とする請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 16】 金属微粉生成物質が長径 0.05 mm

~ 10 mm の針状形状および／または円柱状形状であることを特徴とする請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 17】 希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより製造されたことを特徴とする磁石表面を構成する金属上に金属微粉からなる被着層を有する希土類系永久磁石。

【請求項 18】 請求項 1 または 17 記載の希土類系永久磁石の表面にめっき被膜を有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項 19】 請求項 1 または 17 記載の希土類系永久磁石の表面に金属酸化物被膜を有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項 20】 請求項 1 または 17 記載の希土類系永久磁石の表面に化成処理被膜を有することを特徴とする希土類系永久磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、めっき被膜などの耐食性被膜の形成を高い膜厚寸法精度で行うことができる希土類系永久磁石およびその簡易な製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 Nd-Fe-B 系永久磁石に代表される R-Fe-B 系永久磁石などの希土類系永久磁石は、Sm-Co 系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有している。従って、特に、R-Fe-B 系永久磁石は、今日様々な分野で使用されている。近年、希土類系永久磁石が使用される電子業界や家電業界では、部品の小型化やダウンサイジング化が進み、それに対応して、磁石自体も小型化や複雑形状化の必要性に迫られている。この観点から、磁性粉と樹脂バインダーを主成分とした、形状成形が容易なボンド磁石が注目され、すでに各種方面で実用化されている。しかし、希土類系永久磁石は、大気中で酸化腐食されやすい R を含む。それ故、表面処理を行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの影響によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁気特性の劣化やばらつきを招くことになる。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。この問題点を解消すべく、例えば、電気めっき処理によって、磁石表面に耐食性被膜としてめっき被膜を形成しようとする試みがなされている。しかし、ボンド磁石に直接的に電気めっき処理を施した場合、磁石表面を構成する樹脂バインダーで絶縁化されている磁性粉やこれらの磁性粉間の樹脂部分は導電性が低いために均一で緻密なめっき被膜を形成することができず、その結果、ピンホール（無めっき部分）が生じて発錆を招く場合がある。

【0003】上記の点に鑑み、ボンド磁石表面全体に導電性を付与して電気めっき処理を行う方法が各種提案されている。例えば、特開平5-302176号公報には、ボンド磁石と少なくとも部分的に未硬化の状態にある樹脂と導電性粉体とスチールボールなどの被膜形成媒体を容器内に入れ、それらに振動または攪拌を加えることにより、導電性粉体を含む樹脂被膜を磁石表面に形成し、その表面にめっき被膜を形成する方法が記載されている。特開平7-161516号公報には、ボンド磁石表面の全体または一部に未硬化樹脂層を形成した後、振動ボールミルのメディアである銅製ボールを用いてその表面に金属粉体からなる導電層を形成し、さらにその導電層表面にめっき被膜を形成する方法が記載されている。特開平11-3811号公報には、金属粉末を添加したカップリング剤の溶液中にボンド磁石を浸漬し、磁石表面に金属粉末を付着させた後、さらにステンレスボールなどのプラストメディアの打撃力で磁石表面に金属粉末を充填・被覆し、その後、その表面にめっき被膜を形成する方法が記載されている。また、特開平8-186016号公報には、ボンド磁石表面に樹脂と導電性材料粉末との混合物を塗装して導電性被膜層を形成した後、表面平滑処理を行い、その表面にめっき被膜を形成する方法が記載されている。

【0004】ボンド磁石表面にめっき被膜以外の耐食性被膜を形成する方法としては、以下のような方法が提案されている。例えば、特開平7-302705号公報には、ボンド磁石の表面を未硬化樹脂で被覆した後、これを金属粉末とアルミナ製ボールなどの被覆形成媒体とともに容器内に入れ、容器を振動および／または攪拌することにより未硬化樹脂表面に金属粉末を付着させ、その表面にクロメート被膜を形成する方法が記載されている。特開平10-226890号公報には、金属粉末を添加したカップリング剤の溶液中にボンド磁石を浸漬した後、その表面に予め金属粉末を付着させた状態で、ステンレスボールなどのプラストメディアによる金属粉末の付着工程を行い、その表面に樹脂被膜を形成する方法が記載されている。また、特開平9-205013号公報には、ボンド磁石表面の空隙部にスチールボールなどのプラストメディアの攻撃力によって金属粉末を充填し、その表面に樹脂被膜を形成する方法が記載されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-302176号公報などに記載の方法は、基本的に金属粉末を用いてボンド磁石表面全体に導電性を付与するものである。また、特開平7-302705号公報と特開平10-226890号公報に記載の方法によっても、ボンド磁石表面全体に導電性を付与することができる。しかし、いずれの方法も樹脂やカップリング剤などの第三の成分の粘着性を利用して金属粉末を磁石表面に付着させるもの

である。このような方法では、第三の成分を必要とすることから、コストの上昇を招く他、導電層を磁石表面全体に均一に形成することが困難になるので、結果的に高い寸法精度での表面処理が困難になる。また、未硬化樹脂の硬化工程などが必要となるので製造工程が煩雑になる。さらに、金属粉末の付着手段として、スチールボール、銅製ボール、ステンレスボール、アルミナ製ボールなどの媒体を用いた場合、ボンド磁石の割れや欠けを招いてしまう恐れがある。特開平9-205013号公報に記載の方法によれば、樹脂やカップリング剤などの第三の成分を用いずに磁石表面の空隙部に金属粉末を充填することが可能となる。しかし、この方法は、本来的に磁石表面を構成する磁性粉上に金属粉末を付着させようとするものではない。従って、磁性粉上に金属粉末が付着しても、その付着力は必然的に弱いものなので、磁性粉上に金属粉末を強固に付着させることはできない。また、この方法では、磁性粉上に弱く付着した過剰の金属粉末を洗浄により除去する工程が必要になるので、製造工程の煩雑化を招く。そこで本発明は、樹脂やカップリング剤などの第三の成分を用いることなく、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を形成することにより、めっき被膜などの耐食性被膜の形成を高い膜厚寸法精度で行うことができる希土類系永久磁石およびその簡易な製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化などがされていない無垢な金属表面（新鮮表面）が引き起こす特異な表面化学反応であるメカノケミカル（mechanochemical）反応に着目し、種々の検討を行った結果、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌すると、金属微粉生成物質から新鮮表面を有する金属微粉が生成し、磁石表面を構成する金属上に、金属微粉からなる被着層が強固にかつ高密度に形成されることを知見した。

【0007】本発明は、かかる知見に基づき成されたもので、本発明の希土類系永久磁石は、請求項1記載の通り、磁石表面を構成する金属上に実質的に金属微粉のみからなる被着層を有することを特徴とする。また、請求項2記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉がCu、Fe、Ni、Co、Crから選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなることを特徴とする。また、請求項3記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉がCu微粉であることを特徴とする。また、請求項4記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉のヴィッカーズ硬度値が60以下であることを特徴とする。また、請求項5記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉がSn、Zn、Pb、C

d、In、Au、Ag、Alから選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなることを特徴とする。また、請求項6記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉がAl微粉であることを特徴とする。また、請求項7記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項8記載の希土類系永久磁石は、請求項2記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がボンド磁石であって、磁石表面の樹脂部分がC

u、Fe、Ni、Co、Crから選ばれる少なくとも一種の金属成分を含んでなる金属微粉からなる被着層で被覆されていることを特徴とする。また、請求項9記載の希土類系永久磁石は、請求項4記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がボンド磁石であって、磁石表面の樹脂部分がヴィッカーズ硬度値60以下の金属微粉からなる被着層で被覆されているボンド磁石であることを特徴とする。また、請求項10記載の希土類系永久磁石は、請求項2記載の希土類系永久磁石において、被着層の膜厚が0.001 $\mu$ m~0.2 $\mu$ mであることを特徴とする。また、請求項11記載の希土類系永久磁石は、請求項4記載の希土類系永久磁石において、被着層の膜厚が0.001 $\mu$ m~100 $\mu$ mであることを特徴とする。また、請求項12記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属微粉の長径が0.001 $\mu$ m~5 $\mu$ mであることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項13記載の通り、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面を構成する金属上に金属微粉生成物質から生成する金属微粉からなる被着層を形成することを特徴とする。また、請求項14記載の製造方法は、請求項13記載の製造方法において、処理容器がバレル装置の処理槽であることを特徴とする。また、請求項15記載の製造方法は、請求項13記載の製造方法において、乾式的に処理を行うことを特徴とする。また、請求項16記載の製造方法は、請求項13記載の製造方法において、金属微粉生成物質が長径0.05mm~10mmの針状形状および／または円柱状形状であることを特徴とする。また、本発明の磁石表面を構成する金属上に金属微粉からなる被着層を有する希土類系永久磁石は、請求項17記載の通り、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより製造されたことを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項18記載の通り、請求項1または17記載の希土類系永久磁石の表面にめっき被膜を有することを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項19記載の通り、請求項1または17記載の希土類系永久磁石

の表面に金属酸化物被膜を有することを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項20記載の通り、請求項1または17記載の希土類系永久磁石の表面に化成処理被膜を有することを特徴とする。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、磁性粉を所要のバインダーによって結合成形したボンド磁石、磁性粉を焼結させた焼結磁石など、種々の構成からなる希土類系永久磁石を対象とする。本発明によれば、これまでは磁石表面全体に導電性を付与するためには樹脂やカップリング剤などの第三の成分が必要であったボンド磁石に対して、このような第三の成分を用いることなく、磁石表面全体に導電性を付与することができることから、特に、ボンド磁石に対して有効である。なお、ボンド磁石は、磁性粉と樹脂バインダーを主成分とするものであれば磁氣的等方性ボンド磁石であっても磁氣的異方性ボンド磁石であってもよい。また、樹脂バインダーによって結合形成されたものの他、金属バインダーや無機バインダーなどによって結合成形されたものであってもよい。さらに、バインダーにフィラーを含むものであってもよい。

【0009】希土類系ボンド磁石としては、種々の組成のものや結晶構造のものが知られているが、これらすべてが本発明の対象となる。例えば、特開平9-92515号公報に記載されているような異方性R-Fe-B系ボンド磁石、特開平8-203714号公報に記載されているようなソフト磁性相（例えば、 $\alpha$ -FeやFe<sub>3</sub>B）とハード磁性相（Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B）を有するNd-Fe-B系ナノコンジット磁石、従来から広く使用されている液体急冷法により作成された等方性Nd-Fe-B系磁石粉末（例えば、商品名：MQP-B・MQI社製）を用いたボンド磁石などが挙げられる。また、特公平5-82041号公報記載の（Fe<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>）<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>（0.07 $\leq$ x $\leq$ 0.3, 0.001 $\leq$ y $\leq$ 0.2）で表されるR-Fe-N系ボンド磁石などが挙げられる。

【0010】本発明の効果は、ボンド磁石を構成する磁性粉の組成、結晶構造、異方性の有無などによって異なるものではない。従って、上述のいずれのボンド磁石においても目的とする効果を得ることができる。

【0011】なお、ボンド磁石を構成する磁性粉は、希土類系永久磁石合金を溶解し、鑄造後に粉碎する溶解粉碎法、一度焼結磁石を作成した後、これを粉碎する焼結体粉碎法、Ca還元にて直接磁性粉を得る直接還元拡散法、溶解ジェットキャスターで希土類系永久磁石合金のリボン箔を得、これを粉碎・焼純する急冷合金法、希土類系永久磁石合金を溶解し、これをアトマイズで粉末化して熱処理するアトマイズ法、原料金属を粉末化した後、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法などの方法で得ることができる。また、R-Fe-N系ボンド磁石を構成する磁性粉は、希

土類系永久磁石合金を粉碎し、これを窒素ガス中またはアンモニアガス中で窒化した後、微粉末化するガス窒化法などの方法でも得ることができる。以下、R-Fe-B系ボンド磁石用の磁性粉の製造を例にとって各方法の概略を説明する。

【0012】(溶解粉碎法)原料を溶解して鋳造後に機械的粉碎する工程による製造法である。例えば、出発原料として、電解鉄、Bを含有し残部はFeおよびAl、Si、Cなどの不純物からなるフェロボロン合金、希土類金属、あるいはさらに、電解Coを配合した原料粉を、高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鋳造し、水素吸蔵粉碎するか、スタンプミルなどの通常の機械的な粉碎により粗粉碎する。次の微粉碎のプロセスとしては、ボールミル、ジェットミルなどの乾式粉碎ならびに種々の溶媒を用いる湿式粉碎などが採用できる。本方法により、主相が正方晶で、実質的に単結晶ないし数個の結晶粒からなる平均粒度 $1\mu\text{m}\sim500\mu\text{m}$ の微粉末を得ることができる。また、所要組成の $3\mu\text{m}$ 以下の微粉碎粉を、磁界中配向成形した後、解砕し、さらに $800^{\circ}\text{C}\sim1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した後、解砕することにより、高保磁力を有した磁性粉を得ることができる。

【0013】(焼結体粉碎法)所要のR-Fe-B系合金を焼結し、再度粉碎して磁性粉を得る方法である。例えば、出発原料として、電解鉄、Bを含有し残部はFeおよびAl、Si、Cなどの不純物からなるフェロボロン合金、希土類金属、あるいはさらに、電解Coを配合した原料粉を、不活性ガス雰囲気下、高周波溶解などで合金化し、スタンプミルなどを用いて粗粉碎、さらに、ボールミルなどにより微粉碎する。得られた微粉末を磁界下または磁界をかけずに加圧成形し、非酸化性雰囲気である真空中や不活性ガス中で焼結し、再度粉碎して、平均粒度 $0.3\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ の微粉末を得る。この後、保磁力を高めるために、 $500^{\circ}\text{C}\sim1000^{\circ}\text{C}$ で、熱処理を施してもよい。

【0014】(直接還元拡散法)フェロボロン粉、フェロニッケル粉、コバルト粉、鉄粉、希土類酸化物粉などからなる少なくとも1種の金属粉および/または酸化物粉からなる原料粉を所望する原料合金粉末の組成に応じて選定し、上記原料粉に、金属Caあるいは $\text{CaH}_2$ を上記希土類酸化物粉の還元に要する化学量論的必要量の1.1倍 $\sim$ 4.0倍(重量比)混合し、不活性ガス雰囲気中で $900^{\circ}\text{C}\sim1200^{\circ}\text{C}$ に加熱し、得られた反応生成物を水中に投入して反応副生成物を除去することにより、粗粉碎が不要な $10\mu\text{m}\sim200\mu\text{m}$ の平均粒度を有する粉末を得る。得られた粉末は、さらに、ボールミル、ジェットミルなどの乾式粉碎を行い微粉碎するのによい。また、所要組成の $3\mu\text{m}$ 以下の微粉碎粉を、磁界中配向成形した後、解砕し、さらに $800^{\circ}\text{C}\sim1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した後、解砕することにより、高保磁力を有した磁性粉を得ることができる。

【0015】(急冷合金法)所要のR-Fe-B系合金を溶解し、ジェットキャスターでメルトスピンさせて $20\mu\text{m}$ 厚み程度のリボン箔を得てこれを粉碎した後、焼鈍熱処理し、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細結晶粒を有する粉末となす。また、上記のリボン箔から得た微細結晶粒を有する粉末をホットプレス・温間据え込み加工して、異方性を付与したバルク磁石を得、これを微粉碎するのによい。

【0016】(アトマイズ法)所要のR-Fe-B系合金を溶解し、細いノズルより溶湯を落下させ、高速の不活性ガスまたは液体でアトマイズし、これを篩分けまたは粉碎後、乾燥または焼鈍熱処理して磁性粉を得る方法である。また、上記の微細結晶粒を有する粉末をホットプレス・温間据え込み加工して、異方性を付与したバルク磁石を得、これを微粉碎するのによい。

【0017】(メカニカルアロイ法)所要の原料粉末を、ボールミル、振動ミル、乾式アトライターなどにより、不活性ガス中で、原子レベルで混合、非晶質化し、その後、焼鈍熱処理して磁性粉を得る方法である。また、上記の微細結晶粒を有する粉末をホットプレス・温間据え込み加工して、異方性を付与したバルク磁石を得、これを微粉碎するのによい。

【0018】また、バルクや磁性粉に対して磁氣的異方性を付与する方法として、急冷合金法によって得られた合金粉をホットプレスなどにより低温で焼結し、さらに温間据え込み加工によって磁氣的異方性を付与したバルク状磁石体を粉碎する温間加工・粉碎法(特公平4-20242号公報参照)、急冷合金法によって得られた合金粉をそのまま金属製容器に充填封入し、温間圧延などの塑性加工によって磁氣的異方性を付与するバック圧延法(特許第2596835号公報参照)、合金鑄塊を熱間で塑性加工し、その後に粉碎して磁氣的異方性を有する磁性粉を得るインゴット熱間加工・粉碎法(特公平7-66892号公報参照)、希土類系永久磁石合金を水素中で加熱して水素を吸蔵させた後、脱水素処理し、次いで冷却することによって磁性粉を得るHDDR法(特公平6-82575号公報参照)などを採用することができる。なお、磁氣的異方性の付与は、上記の原料合金と異方化手段の組合せに限られるものではなく、適宜組み合わせることができる。

【0019】上記の方法により得られる磁性粉の組成としては、例えば、R:8原子% $\sim$ 30原子%(但しRはYを含む希土類元素の少なくとも1種、望ましくはNd、Prなどの軽希土類を主体として、あるいはNd、Prなどとの混合物を用いる)、B:2原子% $\sim$ 28原子%(Bの一部をCで置換することもできる)、Fe:65原子% $\sim$ 84原子%(Feの一部を、Feの50%以下のCo、Feの8%以下のNi、のうち少なくとも1種で置換したものを含む)が挙げられる。

【0020】また、得られるボンド磁石の高保磁力化、



耐食性向上のために、原料粉末に、Cu : 3.5 原子%以下、S : 2.5 原子%以下、Ti : 4.5 原子%以下、Si : 15 原子%以下、V : 9.5 原子%以下、Nb : 12.5 原子%以下、Ta : 10.5 原子%以下、Cr : 8.5 原子%以下、Mo : 9.5 原子%以下、W : 9.5 原子%以下、Mn : 3.5 原子%以下、Al : 9.5 原子%以下、Sb : 2.5 原子%以下、Ge : 7 原子%以下、Sn : 3.5 原子%以下、Zr : 5.5 原子%以下、Hf : 5.5 原子%以下、Ca : 8.5 原子%以下、Mg : 8.5 原子%以下、Sr : 7 原子%以下、Ba : 7 原子%以下、Be : 7 原子%以下、Ga : 10 原子%以下、のうち少なくとも 1 種を添加含有させることができる。

【0021】Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石用の磁性粉は、R が 1 原子%~10 原子%、B が 5 原子%~28 原子%、残部が実質的に Fe からなる範囲で組成を選定することが望ましい。

【0022】ボンド磁石を製造する際のバインダーとして、樹脂バインダーを用いる場合、各成形法に適した樹脂を用いればよい。例えば、圧縮成形に適した樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレートなどが挙げられる。射出成形法に適した樹脂としては、6 ナイロン、12 ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリブチレンフタレートなどが挙げられる。押し出し成形法や圧延成形法に適した樹脂としては、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、天然ゴム、ハイパロンなどが挙げられる。

【0023】ボンド磁石の製造方法は種々知られており、例えば、磁性粉、樹脂バインダー、必要に応じてシラン系やチタン系のカップリング剤、成形を容易にする潤滑剤、樹脂と無機フィラーの結合剤などを所要の配合量にて混合し、混練した後、圧縮成形を行い、加熱して樹脂を硬化させる圧縮成形法その他、射出成形法、押し出し成形法、圧延成形法などが一般的である。

【0024】また、本発明は焼結磁石にも適用できるものである。焼結磁石も上述のボンド磁石と同様に、Nd-Fe-B 系焼結磁石に代表される R-Fe-B 系焼結磁石、Sm-Fe-B 系焼結磁石に代表される R-Fe-N 系焼結磁石などが挙げられる。焼結磁石の原料となる磁性粉は、ボンド磁石を構成する磁性粉と同様な方法、例えば、従来から採用されている溶解粉碎法、直接還元拡散法などによって得ることができる。このような方法の他では、特に、特許第 2665590 号公報に記載されている、溶湯急冷法によって板厚方向に成長させた柱状結晶組織を有する合金薄板を粉碎することで得られる磁性粉を用いることによって、高磁気特性の焼結磁石を得ることができる。焼結磁石の原料となる磁性粉の組成は、実質的にボンド磁石を構成する磁性粉と同様な範囲から選定することができる。なお、焼結磁石は、公

知の粉末冶金法を採用することで容易に得ることができる。異方性の付与は、磁気的異方性を有する磁性粉を磁界中配向成形することで実現することができる。これらの焼結磁石においても、ボンド磁石の場合と同様に、原料となる磁性粉の組成や異方性の有無によって本発明の効果が異なるものではなく、目的とする効果を得ることができる。

【0025】本発明において、磁石表面を構成する金属とは、ボンド磁石を構成する磁石表面に位置する磁性粉の他、ボンド磁石のバインダーとして金属フィラーを含むバインダーを用いた構成における磁石表面に位置する金属フィラー、焼結磁石表面に位置する磁性結晶相などを意味する。即ち、磁石表面を構成する金属は、メカノケミカル反応によって金属微粉を強固に被着させることができるものであれば、その形態や材質に特段の制限や限定はなく、得られる効果が大きく異なるものでもない。本発明は、磁石表面での酸化腐食による発錆の要因となる金属のすべてを対象とするものであるので、磁石の製造方法などによって磁石表面を構成する金属の存在形態や配置形態が異なっている、メカノケミカル反応によって金属微粉を強固に被着させることができるものであればよく、後述する実施例によって制限や限定を受けるものでもない。

【0026】金属微粉としては、Cu、Fe、Ni、Co、Cr などの金属成分からなるもの、展延性が大きな、例えば、Sn、Zn、Pb、Cd、In、Au、Ag、Al などの金属成分からなるヴィッカース硬度値が 60 以下のものが挙げられる。なお、ヴィッカース硬度は、材料の硬さを示す指標の一つであり、その測定試験は、例えば、ヴィッカース硬度試験器 (JIS B 7725) を用いたヴィッカース硬度試験方法 (JIS Z 2244) に基づいて行うことができる。

【0027】金属微粉は、上記の各々単一の金属成分からなるものであっても、二種以上の金属成分を含有する合金からなるものであってもよい。また、これらの金属成分を主成分とし、他の金属成分を含有する合金からなるものであってもよい。このような合金を用いる場合、要求される展延性などに応じて適切な金属成分の組み合わせを選定することが望ましい。なお、金属微粉は、工業的生産上 unavoidable な不純物を含有するものであっても差し支えない。

【0028】本発明では、金属の新鮮表面が引き起こす特異な表面化学反応であるメカノケミカル反応を利用して、希土類系永久磁石表面を構成する金属上に、金属微粉からなる被着層を効率よく形成させる。メカノケミカル反応によって形成された被着層は、磁石表面を構成する金属上に強固にかつ高密度に形成されているので、手で表面を擦った程度では除去することができない。従って、被着層形成後の洗浄工程など、電気めっき処理を完了するまでの種々の取り扱い時に被着層が脱落すること



はない。よって、樹脂やカップリング剤などの第三の成分を用いなくても、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を形成できるので、密着強度の高いめっき被膜を高い膜厚寸法精度で形成することができる。

【0029】なお、磁石表面を構成する金属上に形成された被着層は、金属微粉生成物質から生成した直後の形状を保持した金属微粉、磁石表面を構成する金属上に被着した金属微粉が処理容器内の内容物（その多くは金属微粉生成物質である）との衝突によって変形（例えば展延）した金属微粉、金属微粉上に被着した後に変形した金属微粉、金属微粉の集合体、該集合体の変形物（例えば展延されて鱗片状になったもの）、該集合体の積層物などから構成されている。よって、本発明における金属微粉からなる被着層は、金属微粉生成物質から生成した金属微粉を形成源として形成された被着層を意味するものとする。

【0030】メカノケミカル反応は、上述のように金属の新鮮表面が引き起こす反応であるので、いかに金属の新鮮表面を生じさせるのかが重要となる。本発明においては、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質を処理容器内に入れ、処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することでこの目的を達成することができる。そのメカニズムとしては、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質に対する、振動および／または攪拌により、まず、金属微粉生成物質から金属微粉が生成する。この生成直後の金属微粉は、酸化されておらず、新鮮表面を有していることが挙げられる。さらに、上記の操作は、磁石表面を構成する金属や、磁石表面を構成する金属上に被着した金属微粉などに対しても、処理容器内の内容物との衝突によって新鮮表面を生じさせることが挙げられる。その結果として、メカノケミカル反応を連続的に引き起こすのに非常に都合がよいと考えられる。

【0031】ちなみに、本発明者らの検討において、金属微粉生成物質の代わりに市販の金属微粉を容器内に入れて同様の操作を行っても、磁石表面を構成する金属上に金属微粉を被着させることはできないことが判明している。これは、市販の金属微粉は、通常、その表面が酸化されており、新鮮表面を持たないことに加え、鋭利な端部を有していないことから、金属微粉と磁石表面を構成する金属との衝突では、磁石表面を構成する金属に対して効率よく新鮮表面を生じさせることができず、また、金属微粉自体も互いの衝突や磁石表面を構成する金属との衝突によっては新鮮表面が生じないからであると考えられる。

【0032】新鮮表面を有する金属微粉の生成源となる金属微粉生成物質としては、所望する金属のみからなる金属片、異種金属からなる芯材に所望する金属を被覆した複合金属片などが用いられる。これらの金属片は、針状（ワイヤー状）、円柱状、塊状など様々な形状を有す

るが、金属微粉を効率よく生成させるためや、磁石表面を構成する金属に対して新鮮表面を効率よく生じさせるためなどの観点からは、末端が鋭利な針状や円柱状のものを用いることが望ましい。このような望ましい形状は、公知のワイヤーカット技術を採用することで容易に得ることができる。

【0033】金属微粉生成物質の大きさ（長径）は、金属微粉を効率よく生成させること、磁石表面を構成する金属に対して効果的に新鮮表面を生じさせることなどの観点から、0.05mm～10mmが望ましい。より望ましくは0.3mm～5mmであり、さらに望ましくは0.5mm～3mmである。金属微粉生成物質は、同一形状・同一寸法のものを用いてもよく、異形状・異寸法のことを混合して用いてもよい。

【0034】市販の金属微粉のみでは、磁石表面を構成する金属上に金属微粉を被着させることができないことは上述の通りであるが、市販の金属微粉を、上述の金属微粉生成物質とともに処理容器内に入れれば、金属微粉生成物質などとの衝突によって、金属微粉にも新鮮表面を生じさせることができるので、該金属微粉も被着層の形成に寄与することが期待される。

【0035】本発明において使用しうる処理容器は、該処理容器内にて、希土類系永久磁石と金属微粉生成物質に振動を加え、および／または両者を攪拌することができるものであれば特段限定されるものではない。具体的な処理容器としては、例えば、被処理物の表面を加工するために用いられるバレル装置の処理槽、被処理物を粉砕するために用いられるボールミル装置の処理槽などが挙げられる。磁石自体の強度が高いとはいえないボンド磁石などは、磁石への衝撃が強いと割れや欠けを生じるので、その観点からはバレル装置の処理槽を使用することが望ましい。バレル装置は、回転式をはじめ、振動式や、遠心式など、公知の装置を用いることができる。回転式の場合、その回転数は20rpm～50rpmとすることが望ましい。振動式の場合、その振動数は50Hz～100Hz、振動振幅は0.3mm～10mmとすることが望ましい。遠心式の場合、その回転数は70rpm～200rpmとすることが望ましい。

【0036】希土類系永久磁石と金属微粉生成物質に対する、振動および／または攪拌は、両者が酸化腐食されやすいことを考慮して乾式的に行うことが望ましい。処理容器内に投入する希土類系永久磁石と金属微粉生成物質の量は、処理容器内容積の20vol%～90vol%が望ましい。20vol%未満では、処理量が少なすぎて実用的でなく、90vol%を越えると、磁石への金属微粉の被着が効率よく起こらなくなる恐れがあるからである。また、容器内に投入する希土類系永久磁石と金属微粉生成物質との比率は、容積比率（磁石／金属微粉生成物質）にして3以下が望ましい。容積比率が3を越えると、金属微粉の被着に時間を要して実用的でない

ことに加え、磁石同士の衝突が頻繁に起こり、磁石の割れや、磁石表面からの磁性粉の脱粒などを引き起こす恐れがあるからである。また、処理時間は、処理量にも依存するが、一般的には 1 時間程度～10 時間程度である。

【0037】なお、ボンド磁石に対して上記操作を行う場合、その前工程として、酸化アルミニウムなどの無機質粉体を用いた空孔部の封孔処理や、植物性皮屑、おが屑、もみ、ふすま、果実の殻、トウモロコシの穂軸、研磨石などを用いた表面平滑処理を行ってもよい。

【0038】金属微粉生成物質から生成する金属微粉の大きさや形状は様々であるが、概して、超微粉（長径  $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の微粉）はメカノケミカル反応を引き起こすのに都合がよいようである。Cu、Fe、Ni、Co、Crなどの金属成分からなる微粉は、磁石表面を構成する金属上に、膜厚が  $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ の、強固でかつ高密度な被着層を形成する。展延性が大きな、例えば、Sn、Zn、Pb、Cd、In、Au、Ag、Alなどの金属成分からなるヴィッカーズ硬度値が 60 以下の微粉は、その集合体が積層するようにして強固でかつ高密度な被着層を形成する。従って、処理時間を延長すれば、 $100\mu\text{m}$ 程度の膜厚を有する被着層を形成することも可能である。しかし、磁石表面に十分な導電性を付与し、かつ磁石の小型化の要請に応えるためには、被着層の膜厚は  $0.001\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0039】また、本発明をボンド磁石に適用した場合、生成する金属微粉の比較的大きなもの（長径  $5\mu\text{m}$ 程度までの微粉）は、磁石表面の既に硬化した樹脂部分に圧入され、樹脂上に突出した部分は処理容器内の内容物との衝突により、樹脂表面を覆う形に変形し、樹脂表面全体を被覆する被着層を形成するのに寄与するようである。よって、磁石表面を構成する金属上にも、磁石表面の既に硬化した樹脂上にも金属微粉からなる被着層が形成されるので、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を付与することができる。

【0040】このようにして磁石表面全体に導電性が付与された希土類系永久磁石に対しては、公知の電気めっき処理などを行うことが可能である。しかも、樹脂やカップリング剤などの第三の成分を含んだ導電層を形成することが不要となるので、磁石表面上に高い膜厚寸法精度でめっき被膜を形成させることができる。従って、本発明の構成を採用することによって、めっき被膜形成後の磁石寸法精度の向上を図ることが可能となる。

【0041】このようにして得られるめっき被膜を有するリング状ボンド磁石をモータに利用した場合、磁石自体の磁気特性を最大限に活用でき、エネルギー効率の向上を図ることが可能となる。また、モータの小型化を図ることも可能となる。なお、いずれの金属微粉からなる被着層であっても、その表面にめっき被膜を形成するこ

とは可能であるが、電気Niめっき処理の容易性やコストの点においては、Cu微粉を用いて形成された被着層が望ましい。

【0042】また、メカノケミカル反応によって形成された金属微粉からなる被着層は、磁石表面を構成する金属上に強固にかつ高密度に形成されているので、被着層自体が磁石の発錆を防ぐ効果を有する。勿論、高い耐食性を付与するためには、電気めっき処理などを行う必要がある。しかし、樹脂埋め込み型モータ用磁石などのように、部品の製造完了時までの耐食性が保証されていればよいような磁石に対しては、金属微粉からなる被着層自体が、磁石の防錆層としての効果によって十分な工業的価値を有する。Al微粉からなる被着層は、その表面に酸化被膜を形成し、防錆作用も優れているので、上記のような簡易的防錆の点においてAl微粉は望ましいものである。

【0043】磁石表面上にめっき被膜を形成するための代表的な電気めっき処理法としては、例えば、Ni、Cu、Sn、Co、Zn、Cr、Ag、Au、Pb、Ptなどから選ばれた少なくとも 1 つの金属または金属の合金（B、S、Pを含有していてもよい）を用いためっき法などが挙げられる。また、用途に応じて、上記の金属とともに他の金属を含有する合金を用いためっき法を採用することも可能である。めっき厚は、 $50\mu\text{m}$ 以下、望ましくは  $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

【0044】電気Niめっき処理を行う場合、洗浄、電解Niめっき、洗浄、乾燥の工程で行うことが望ましい。めっき浴槽は磁石の形状に応じて種々の浴槽が使用でき、例えば、リング形状のボンド磁石の場合には、ひっかけめっき処理用浴槽やバレルめっき処理用浴槽を用いることが望ましい。めっき浴としては、ワット浴、スルファミン酸浴、ウッド浴などの公知のめっき浴を用いればよい。陽極には電解Ni板を用いるが、Niの溶出を安定させるために、電解Ni板としてSを含有したエストランドニッケルチップを使用することが望ましい。

【0045】電気Cuめっき処理を行う場合、洗浄、電解Cuめっき、洗浄、乾燥の工程で行うことが望ましい。めっき浴槽は磁石の形状に応じて種々の浴槽が使用でき、例えば、リング形状のボンド磁石の場合には、ひっかけめっき処理用浴槽やバレルめっき処理用浴槽を用いることが望ましい。めっき浴としては、硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴などの公知のめっき浴を用いればよい。

【0046】なお、Alの微粉からなる被着層上に電気めっき処理を施す場合、電気めっき処理時におけるAlの溶解流出を防止するために亜鉛置換処理を行うことが望ましい。亜鉛置換処理は公知の方法に準じて行えばよく、例えば、水酸化ナトリウム、酸化亜鉛、塩化第二鉄、ロッシェル塩、硝酸ナトリウムを含む亜鉛置換液を用いて、浴温  $10^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ にて、10秒～120秒浸漬すればよい。

【0047】また、金属微粉からなる被着層上には、めっき被膜の他にも種々の耐食性被膜、例えば、金属酸化物被膜や化成処理被膜を形成することができる。該被着層は、磁石表面全体に均一にしかも強固に形成されているので、高い膜厚寸法精度での被膜形成が可能となる。

【0048】金属酸化物被膜を形成する方法としては、CVD法、スパッタリング法、塗布熱分解法、ゾルゲル成膜法など公知の方法を用いることができる。しかし、金属酸化物被膜の構成源となる金属化合物の、加水分解反応や重合反応などによって得られたゾル液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することによって被膜形成を行うゾルゲル成膜法を用いることが望ましい。ゾルゲル成膜法に使用されるゾル液は比較的安定であり、被膜形成を比較的低温で行えるので、高温による磁石自体の磁気特性への影響を回避できることなどの利点がある。また、特に、樹脂をバインダーとして用いたボンド磁石に対して有効である。金属酸化物被膜は、単一の金属酸化物成分からなる被膜であってもよいし、複数の金属酸化物成分からなる複合被膜であってもよい。金属酸化物被膜は、膜厚が0.01 $\mu\text{m}$ 以上であれば優れた耐食性を発揮する。膜厚の上限は特段限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請から、10 $\mu\text{m}$ 以下、望ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下が実用面において適した膜厚である。被着層を形成する金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物被膜を被着層上に形成した場合（例えば、Al微粉からなる被着層上へのAlを含む金属酸化物被膜の形成）、両者の界面での密着性がより強固なものになる点において都合がよい。

【0049】ゾル液は、金属アルコキシド（アルコキシル基の一部をアルキル基などで置換したものであってもよい）などの金属化合物、硝酸や塩酸などの触媒、所望する場合は $\beta$ -ジケトンなどの安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、金属化合物の加水分解反応や重合反応などにより得られるコロイドが分散した溶液を用いる。また、ゾル液には無機質微粒子などを分散させてもよい。ゾル液の塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピコーティング法などが挙げられる。ゾル液塗布後の熱処理は、特に、ボンド磁石に適用する場合、ゾル液中の有機溶媒の沸点や磁石の耐熱性などを考慮して80 $^{\circ}\text{C}$ ～200 $^{\circ}\text{C}$ で行うことが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。所望する膜厚を有する被膜を得るために、塗布と熱処理を繰り返して行ってもよいことは言うまでもない。

【0050】化成処理被膜を形成する方法としては、クロメート処理、リン酸処理、リン酸亜鉛処理、リン酸マンガン処理、リン酸カルシウム処理、リン酸亜鉛カルシウム処理、チタン-リン酸系化成処理、ジルコニウム-リン酸系化成処理などの公知の方法を用いることができる。Al微粉からなる被着層の耐食性を向上させる場合には、クロメート処理、チタン-リン酸系化成処理、ジ

ルコニウム-リン酸系化成処理などが望ましく、とりわけ、処理液や被膜の環境への負荷が小さい、チタン-リン酸系化成処理、ジルコニウム-リン酸系化成処理が望ましい。

【0051】チタン-リン酸系化成処理を行う際の処理液は、フルオロチタン酸などのチタン化合物、リン酸や縮合リン酸、上記のフルオロチタン酸やフッ化水素酸などのフッ素化合物などを水に溶解して調整する。磁石表面への処理液の塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピコーティング法などが挙げられる。処理液を塗布する際の処理液温度は20 $^{\circ}\text{C}$ ～80 $^{\circ}\text{C}$ 、処理時間は10秒～10分が望ましい。処理液塗布後の乾燥温度は、特に、ボンド磁石に適用する場合、50 $^{\circ}\text{C}$ ～200 $^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間は5秒～1時間である。ジルコニウム-リン酸系化成処理を行う場合、チタン-リン酸系化成処理の方法に準じればよい。形成される被膜中には、チタンやジルコニウムが磁石表面1 $\text{m}^2$ 上に形成される被膜あたり0.1 $\text{mg}$ ～100 $\text{mg}$ 含有されていることが望ましい。

【0052】

【実施例】以下、本発明の詳細を具体的実施例に基づいて説明する。なお、以下の実施例において、金属微粉からなる被着層の膜厚の測定には電子線マイクロアナライザー（EPMA）（EPM-810：島津製作所社製）を用いた。めっき被膜の膜厚の測定には蛍光X線膜厚計（SFT-7100：セイコー電子社製）を用いた。化成処理被膜中の金属含量の測定には蛍光X線強度測定装置（RIX-3000：理学電機社製）を用いた。

【0053】実施例1：

（工程A）急冷合金法で作製した、Nd12原子%、Fe77原子%、B6原子%、Co5原子%の組成からなる平均粒径150 $\mu\text{m}$ の合金粉末にエポキシ樹脂を2wt%加えて混練し、686 $\text{N}/\text{mm}^2$ の圧力で圧縮成形した後、170 $^{\circ}\text{C}$ で1時間キュアし、外径22 $\text{mm}$ ×内径20 $\text{mm}$ ×高さ3 $\text{mm}$ のリング状ボンド磁石を作製した。得られたリング状ボンド磁石（素材上がり）の特性を表1に示す。

【0054】（工程B）工程Aで得られた磁石50個（見かけ容積0.15 $\text{l}$ 、重量71 $\text{g}$ ）と直径1 $\text{mm}$ 、長さ1 $\text{mm}$ の短円柱状Cu微粉生成物質（ワイヤーをカットしたもの）10 $\text{kg}$ （見かけ容積2 $\text{l}$ ）を容積3.5 $\text{l}$ の振動バレル装置の処理槽に投入し（合計投入量は処理槽内容積の61vol%）、振動数70 $\text{Hz}$ 、振動振幅3 $\text{mm}$ の条件にて乾式的に処理を3時間行った。この操作により生成したCu微粉は、長径が0.1 $\mu\text{m}$ 以下の超微粉から最も大きいもので長径が5 $\mu\text{m}$ 程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてCu $K\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.1 $\mu\text{m}$ のCu微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石

表面の樹脂部分は、Cu 微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0055】実施例 2：実施例 1 で得られた磁石表面全体に Cu 微粉からなる被着層を有する磁石を洗浄した後、ひっかけめっき方式で電気 Ni めっき処理を行った。該処理は、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$ 、めっき時間 60 分、pH 4.2、浴温  $55^\circ\text{C}$ 、めっき液組成（硫酸ニッケル  $240 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル  $45 \text{ g/l}$ 、炭酸ニッケル適量（pH 調整）、ほう酸  $30 \text{ g/l}$ ）の条件にて行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が  $22 \mu\text{m}$ 、内径側膜厚が  $20 \mu\text{m}$  であった。このめっき被膜を有する磁石について、 $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度 90%、500 時間の条件にて環境試験（耐湿試験）を行い、耐湿試験後の表面状況観察（30 倍の顕微鏡観察）と磁気特性劣化率測定を行った。また、内径側膜厚の寸法精度を測定した（ $n=50$ ）。その結果を表 2 および表 3 に示す。表 2 および表 3 から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。この結果は、実施例 1 で用いた短円柱状 Cu 微粉生成物質の末端が鋭利であるので、処理容器内の内容物との衝突により新鮮表面を有する Cu 微粉を効率よく生成させたことや、磁石表面の磁性粉に対しても新鮮表面を効率よく生じさせたことなどにより、メカノケミカル反応が非常に都合がよく引き起こされ、強固でかつ高密度な Cu 微粉からなる被着層を形成できたことに起因するものと思われる。また、磁石表面の樹脂部分も Cu 微粉からなる被着層で被覆することができたことから、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を形成できたことに起因するものと思われる。

#### 【0056】実施例 3：

（工程 A）急冷合金法で作製した、Nd 13 原子%、Fe 76 原子%、B 6 原子%、Co 5 原子%の組成からなる平均粒径  $150 \mu\text{m}$  の合金粉末にエポキシ樹脂を 2 wt% 加えて混練し、 $686 \text{ N/mm}^2$  の圧力で圧縮成形した後、 $180^\circ\text{C}$  で 2 時間キュアし、外径  $21 \text{ mm}$  × 内径  $18 \text{ mm}$  × 高さ  $4 \text{ mm}$  のリング状ボンド磁石を作製した。得られたリング状ボンド磁石（素材上がり）の特性を表 1 に示す。

#### 【0057】（工程 B）工程 A で得られた磁石 50 個

（見かけ容積  $0.15 \text{ l}$ 、重量  $132 \text{ g}$ ）と見かけ容積  $2 \text{ l}$  の直径  $1 \text{ mm}$ 、長さ  $0.8 \text{ mm}$  の短円柱状 Fe 微粉生成物質（ワイヤーをカットしたもの）を容積 3.0 l の振動バレル装置の処理槽に投入し（合計投入量は処理槽内容積の 72 vol%）、振動数  $60 \text{ Hz}$ 、振動振幅  $2 \text{ mm}$  の条件にて乾式的に処理を 2 時間行った。この操作により生成した Fe 微粉は、最も大きいもので長径が  $5 \mu\text{m}$  程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いて Fe K $\alpha$  線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の Fe 微粉からなる被着層が形成されていることがわかつ

た。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Fe 微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0058】実施例 4：実施例 3 で得られた磁石表面全体に Fe 微粉からなる被着層を有する磁石を洗浄した後、ひっかけめっき方式で電気 Ni めっき処理を行った。該処理は、電流密度  $2.2 \text{ A/dm}^2$ 、めっき時間 60 分、pH 4.2、浴温  $50^\circ\text{C}$ 、めっき液組成（硫酸ニッケル  $240 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル  $45 \text{ g/l}$ 、炭酸ニッケル適量（pH 調整）、ほう酸  $30 \text{ g/l}$ ）の条件にて行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が  $21 \mu\text{m}$ 、内径側膜厚が  $18 \mu\text{m}$  であった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例 1 と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表 2 および表 3 から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

【0059】実施例 5：実施例 3 の工程 A と同様の方法で作製されたリング状ボンド磁石（特性を表 1 に示す）を用い、工程 B の短円柱状 Fe 微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状 Ni 微粉生成物質に代えたこと以外は実施例 3 の工程 B と同様にして処理を行った。この操作により生成した Ni 微粉は、最も大きいもので長径が  $5 \mu\text{m}$  程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いて Ni K $\alpha$  線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の Ni 微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Ni 微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0060】実施例 6：実施例 5 で得られた磁石表面全体に Ni 微粉からなる被着層を有する磁石に対し、実施例 4 と同一の条件にて電気 Ni めっき処理を行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が  $21 \mu\text{m}$ 、内径側膜厚が  $18 \mu\text{m}$  であった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例 1 と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表 2 および表 3 から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

【0061】実施例 7：実施例 3 の工程 A と同様の方法で作製されたリング状ボンド磁石（特性を表 1 に示す）を用い、工程 B の短円柱状 Fe 微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状 Co 微粉生成物質に代えたこと以外は実施例 3 の工程 B と同様にして処理を行った。この操作により生成した Co 微粉は、最も大きいもので長径が  $5 \mu\text{m}$  程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いて Co K $\alpha$  線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の Co 微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Co 微粉からなる被着層で

被覆されていることがわかった。

【0062】実施例8：実施例7で得られた磁石表面全体にCo微粉からなる被着層を有する磁石に対し、実施例4と同一の条件にて電気Niめっき処理を行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が21 $\mu$ m、内径側膜厚が18 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表2および表3から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

【0063】実施例9：実施例3の工程Aと同様の方法で作製されたリング状ボンド磁石（特性を表1に示す）を用い、工程Bの短円柱状Fe微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状Cr微粉生成物質に代えたこと以外は実施例3の工程Bと同様にして処理を行った。この操作により生成したCr微粉は、最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてCrK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.1 $\mu$ mのCr微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Cr微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0064】実施例10：実施例9で得られた磁石表面全体にCr微粉からなる被着層を有する磁石に対し、実施例4と同一の条件にて電気Niめっき処理を行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が21 $\mu$ m、内径側膜厚が18 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表2および表3から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

#### 【0065】比較例1：

（工程A）実施例1の工程Aと同様の方法で作製された外径22mm×内径20mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石を洗浄後、浸漬法にて、未硬化のフェノール樹脂層を磁石上に形成した後、市販のAg粉（長径0.7 $\mu$ m以下）を樹脂表面に付着させた。得られた50個のリング状ボンド磁石（見かけ容積0.15l、重量71g）を容積3.5lの振動バレル装置の処理槽に投入し、2.5mm径のスチールボール（見かけ容積2l）\*

\*をメディアとして3時間処理した後（合計投入量は処理槽内容積の61vol%）、150℃で2時間キュアし、磁石表面上に7 $\mu$ mの導電被覆層を形成した。

【0066】（工程B）工程Aで得られた磁石に対し、実施例2と同一の条件にて電気Niめっき処理を行った。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表2から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は耐湿試験によって発錆を招き、また膜厚寸法精度も低いものであった。

#### 【0067】比較例2：

（工程A）実施例1の工程Aと同様の方法で作製された外径22mm×内径20mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石を洗浄後、エポキシ系接着剤の10wt%メチルエチルケトン（MEK）溶液に5分間含浸させ、その後、十分に液切りしてからMEKを乾燥させた。このようにして作製された、表面に未硬化のエポキシ系接着剤層を有するリング状ボンド磁石50個（見かけ容積0.15l、重量71g）と直径1mmのCuボール10kg（見かけ容積2l）と長径0.8 $\mu$ mの市販のCu粉末25gを容積3.5lの振動バレル装置の処理槽に投入し（合計投入量は処理槽内容積の61vol%）、3時間処理した。その後、150℃で2時間キュアしてから洗浄し、過剰のCu粉末を除去し、磁石表面上に18 $\mu$ mの導電被覆層を形成した。

【0068】（工程B）工程Aで得られた磁石に対し、実施例2と同一の条件にて電気Niめっき処理を行った。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表2から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は耐湿試験によって発錆を招き、また膜厚寸法精度も低いものであった。

#### 【0069】

【表1】

	素材上がり		
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )
実施例1	0.67	708	71.6
実施例3	0.68	724	73.2
実施例5	0.68	724	73.2
実施例7	0.68	724	73.2
実施例9	0.68	724	73.2

#### 【0070】

【表2】

	耐湿試験後の表面状況 (30倍の顕微鏡観察)	膜厚寸法精度 ( $\mu$ m)	製法
実施例2	変化なし(発錆なし)	20 $\pm$ 1	Cu微粉被着層+Niめっき
実施例4	変化なし(発錆なし)	18 $\pm$ 2.5	Fe微粉被着層+Niめっき
実施例6	変化なし(発錆なし)	18 $\pm$ 2.5	Ni微粉被着層+Niめっき
実施例8	変化なし(発錆なし)	18 $\pm$ 2	Co微粉被着層+Niめっき
実施例10	変化なし(発錆なし)	18 $\pm$ 2	Cr微粉被着層+Niめっき
比較例1	350時間後一部発錆	27 $\pm$ 10	導電被覆層+Niめっき
比較例2	350時間後一部発錆	38 $\pm$ 8	導電被覆層+Niめっき



	耐湿性試験前			耐湿性試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (T)	HoJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HoJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br	HoJ	(BH)Max
実施例2	0.66	708	71.8	0.65	692	70.0	3.0	2.2	2.2
実施例4	0.67	716	71.8	0.64	700	70.0	5.9	3.3	4.3
実施例6	0.67	716	71.8	0.64	700	70.0	5.9	3.3	4.3
実施例8	0.67	716	71.8	0.64	692	69.2	5.9	4.4	5.4
実施例10	0.67	716	71.8	0.64	692	69.2	5.9	4.4	5.4

$$\text{磁気特性劣化率(}\%) = \frac{(\text{素材上りの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上りの磁気特性})} \times 100$$

#### 【0072】実施例11：

(工程A) 急冷合金法で作製した、Nd 13原子%、Fe 76原子%、B 6原子%、Co 5原子%の組成からなる平均粒径150 $\mu$ mの合金粉末にエポキシ樹脂を2wt%加えて混練し、686N/mm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形した後、180℃で2時間キュアし、外径25mm×内径23mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたリング状ボンド磁石(素材上がり)の特性を表4に示す。

【0073】(工程B) 工程Aで得られた磁石50個(見かけ容積0.15l、重量83g)と見かけ容積2lの直径2mm、長さ1mmの短円柱状Sn微粉生成物質(ワイヤーをカットしたもの)を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し(合計投入量は処理槽内容積の72vol%)、振動数60Hz、振動振幅2mmの条件にて乾式的に処理を2時間行った。この操作により生成したSn微粉は、長径が0.1 $\mu$ m以下の超微粉から最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてSnK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.5 $\mu$ mのSn微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Sn微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0074】実施例12：実施例11で得られた磁石表面全体にSn微粉からなる被着層を有する磁石を洗浄した後、ひっかけめっき方式で電気Cuめっき処理を行った。該処理は、電流密度2.3A/dm<sup>2</sup>、めっき時間6分、pH10.5、浴温45℃、めっき液組成(銅20g/l、遊離シアン10g/l)の条件にて行った。続いて、ひっかけめっき方式で電気Niめっき処理を行った。該処理は、電流密度2.2A/dm<sup>2</sup>、めっき時間60分、pH4.2、浴温50℃、めっき液組成(硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル45g/l、炭酸ニッケル適量(pH調整)、ほう酸30g/l)の条件にて行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が24 $\mu$ m、内径側膜厚が22 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表5および表6から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成

膜されていた。

【0075】実施例13：実施例11の工程Aと同様の方法で作製されたリング状ボンド磁石(特性を表4に示す)を用い、工程Bの短円柱状Sn微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状Zn微粉生成物質に代えたこと以外は実施例11の工程Bと同様にして処理を行った。この操作により生成したZn微粉は、最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてZnK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.3 $\mu$ mのZn微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Zn微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0076】実施例14：実施例13で得られた磁石表面全体にZn微粉からなる被着層を有する磁石に対し、実施例12と同一の条件にて電気Cuめっき処理と電気Niめっき処理を行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が24 $\mu$ m、内径側膜厚が22 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表5および表6から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

【0077】実施例15：実施例11の工程Aと同様の方法で作製されたリング状ボンド磁石(特性を表4に示す)を用い、工程Bの短円柱状Sn微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状Pb微粉生成物質に代えたこと以外は実施例11の工程Bと同様にして処理を行った。この操作により生成したPb微粉は、最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてPbK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.7 $\mu$ mのPb微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Pb微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0078】実施例16：実施例15で得られた磁石表面全体にPb微粉からなる被着層を有する磁石に対し、実施例12と同一の条件にて電気Cuめっき処理と電気Niめっき処理を行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が24 $\mu$ m、内径側膜厚が22 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様に

して、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表5および表6から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

#### 【0079】比較例3：

(工程A) 実施例11の工程Aと同様の方法で作製された外径25mm×内径23mm×高さ3mmのリング状ボンド磁石(特性を表4に示す)を洗浄後、浸漬法にて、未硬化のフェノール樹脂層を磁石上に形成した後、市販のAg粉(長径0.8μm以下)を樹脂表面に付着させた。得られた50個のリング状ボンド磁石(見かけ容積0.15l、重量83g)を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し、2.5mm径のスチールボール(見かけ容積2l)をメディアとして2時間処理した後(合計投入量は処理槽内容積の72vol%)、150℃で2時間キュアし、磁石表面上に8μmの導電被覆層を形成した。

#### 【0080】(工程B) 工程Aで得られた磁石に対し、\*

	耐湿試験後の表面状況 (30倍の顕微鏡観察)	膜厚寸法精度 (μm)	製法
実施例12	変化なし(発錆なし)	22±1.5	Sn微粉被着層+Cuめっき+Niめっき
実施例14	変化なし(発錆なし)	22±1.5	Zn微粉被着層+Cuめっき+Niめっき
実施例16	変化なし(発錆なし)	22±1.5	Pb微粉被着層+Cuめっき+Niめっき
比較例3	330時間後一部発錆	28±11	導電被覆層+Cuめっき+Niめっき

#### 【0083】

#### ※ ※ 【表6】

	耐湿性試験前			耐湿性試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br	HcJ	(BH)Max
実施例12	0.68	716	72.4	0.67	708	71.6	2.9	2.2	3.2
実施例14	0.68	716	72.4	0.67	700	71.6	2.9	3.3	3.2
実施例16	0.68	716	72.4	0.66	700	70.8	4.3	3.3	4.3
比較例3	0.68	700	70.8	0.61	676	66.8	11.6	8.6	9.7

$$\text{磁気特性劣化率(}\%) = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

#### 【0084】実施例17：

(工程A) 急冷合金法で作製した、Nd13原子%、Fe76原子%、B6原子%、Co5原子%の組成からなる平均粒径150μmの合金粉末にエポキシ樹脂を2wt%加えて混練し、686N/mm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形した後、180℃で2時間キュアし、外径20mm×内径17mm×高さ6mmのリング状ボンド磁石を作製した。得られたリング状ボンド磁石(素材上がり)の特性を表7に示す。

#### 【0085】(工程B) 工程Aで得られた磁石50個

(見かけ容積0.15l、重量188g)と見かけ容積2lの直径1.2mm、長さ1.5mmの短円柱状Al微粉生成物質(ワイヤーをカットしたもの)を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し(合計投入量は処理槽内容積の72vol%)、振動数60Hz、振動振幅2mmの条件にて乾式的に処理を2時間行った。この操作により生成したAl微粉は、最も大きいもので長径が5μm程度であった。上記の処理によって得られた

\* 実施例12と同一の条件にて電気Cuめっき処理と電気Niめっき処理を行った。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表5および表6から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、耐湿試験によって発錆や磁気特性の劣化を招き、また膜厚寸法精度も低いものであった。

#### 【0081】

#### 【表4】

	素材上がり		
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )
実施例11	0.69	724	74.0
実施例13	0.69	724	74.0
実施例15	0.69	724	74.0
比較例3	0.69	724	74.0

#### 【0082】

#### 【表5】

磁石について、標準試料を用いてAlKα線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.4μmのAl微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Al微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。この磁石表面全体にAl微粉からなる被着層を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、36時間までは発錆を招くことはなかった(表面状況についての30倍の顕微鏡観察による)。

【0086】実施例18：実施例17で得られた磁石表面全体にAl微粉からなる被着層を有する磁石を、浴温20℃の亜鉛置換液(液組成：水酸化ナトリウム50g/l、酸化亜鉛5g/l、塩化第二鉄2g/l、ロッシェル塩50g/l、硝酸ナトリウム1g/l)に1分間浸漬して亜鉛置換処理を行った。磁石を洗浄した後、ひっかけめっき方式で電気Niめっき処理を行った。該処理は、電流密度2.2A/dm<sup>2</sup>、めっき時間60分、pH4.2、浴温50℃、めっき液組成(硫酸ニッケル



240g/l、塩化ニッケル45g/l、炭酸ニッケル適量(pH調整)、ほう酸30g/l)の条件にて行った。得られためっき被膜は、外径側膜厚が21 $\mu$ m、内径側膜厚が19 $\mu$ mであった。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表8および表9から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、優れた耐食性を示すとともに、高い膜厚寸法精度にて成膜されていた。

#### 【0087】比較例4：

(工程A) 実施例17の工程Aと同様の方法で作製された外径20mm×内径17mm×高さ6mmのリング状ボンド磁石(特性を表7に示す)を洗浄後、浸漬法にて、未硬化のフェノール樹脂層を磁石上に形成した後、市販のAg粉(長径0.8 $\mu$ m以下)を樹脂表面に付着させた。得られた50個のリング状ボンド磁石(見かけ容積0.15l、重量188g)を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し、2.5mm径のスチールボール(見かけ容積2l)をメディアとして2時間処理\*20

\*した後(合計投入量は処理槽内容積の72vol%)、150℃で2時間キュアし、磁石表面上に7 $\mu$ mの導電被覆層を形成した。

【0088】(工程B) 工程Aで得られた磁石に対し、実施例18に記載の条件にて電気Niめっき処理を行った。このめっき被膜を有する磁石について、実施例1と同様にして、耐湿試験後の表面状況観察と磁気特性劣化率測定、内径側膜厚の寸法精度測定を行った。その結果、表8および表9から明らかなように、このめっき被膜を有する磁石は、耐湿試験によって発錆や磁気特性の劣化を招き、また膜厚寸法精度も低いものであった。

#### 【0089】

#### 【表7】

	素材上がり		
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )
実施例17	0.69	748	78.4
比較例4	0.69	748	78.4

#### 【0090】

#### 【表8】

	耐湿試験後の表面状況 (30倍の顕微鏡観察)	膜厚寸法精度 ( $\mu$ m)	製法
実施例18	変化なし(発錆なし)	20 $\pm$ 2.5	Al微粉被着層+Zn置換処理+Niめっき
比較例4	300時間後一部発錆	26 $\pm$ 11	導電被覆層+Niめっき

#### 【0091】

#### ※ ※ 【表9】

	耐湿性試験前			耐湿性試験後			磁気特性劣化率(%)		
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)Max (kJ/m <sup>3</sup> )	Br	HcJ	(BH)Max
実施例18	0.68	732	74.8	0.66	708	72.4	4.3	5.3	5.2
比較例4	0.66	716	73.2	0.61	684	68.4	11.6	8.5	10.4

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{素材上がりの磁気特性}) - (\text{耐湿試験後の磁気特性})}{(\text{素材上がりの磁気特性})} \times 100$$

#### 【0092】実施例19：

(工程A) 急冷合金法で作製した、Nd12原子%、Fe77原子%、B6原子%、Co5原子%の組成からなる平均粒径150 $\mu$ mの合金粉末にエポキシ樹脂を2wt%加えて混練し、686N/mm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形した後、170℃で1時間キュアし、縦30mm×横20mm×高さ3mmのボンド磁石を作製した。この磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置したところ、12時間で微小な点錆が発生した(表面状況についての30倍の顕微鏡観察による)。

#### 【0093】(工程B) 工程Aで得られた磁石50個

(見かけ容積0.1l、重量650g)と見かけ容積2lの直径2mm、長さ1mmの短円柱状Sn微粉生成物質(ワイヤーをカットしたもの)を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し(合計投入量は処理槽内容積の72vol%)、振動数60Hz、振動振幅2mmの条件にて乾式的に処理を2時間行った。この操作により生成したSn微粉は、長径が0.1 $\mu$ m以下の超微粉から最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記

の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてSnK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.5 $\mu$ mのSn微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Sn微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0094】実施例20：ゾル液を、表10に示すSi化合物、触媒、有機溶媒および水の各成分にて、表11に示す組成、粘度およびpHで調整した。実施例19で得られた磁石表面全体にSn微粉からなる被着層を有する磁石に対し、ゾル液を、ディップコーティング法にて、表12に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面に膜厚1.5 $\mu$ m(破面の電子顕微鏡観察で測定)のSi酸化物被膜(SiO<sub>2</sub>被膜：0<x $\leq$ 2)を形成した。このゾルゲル成膜法によって得られたSi酸化物被膜を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、200時間までは発錆を招くことはなかった(表面状況についての30倍の顕微鏡観察による)。

【0095】実施例21：実施例19の工程Aと同様の方法で作製されたボンド磁石を用い、工程Bの短円柱状Sn微粉生成物質を同じ大きさの短円柱状Zn微粉生成物質に代えたこと以外は実施例19の工程Bと同様にして処理を行った。この操作により生成したZn微粉は、最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてZnK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.3 $\mu$ mのZn微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Zn微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0096】実施例22：ゾル液を、表10に示すTi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表11に示す組成、粘度およびpHで調整した。実施例21で得られた磁石表面全体にZn微粉からなる被着層を有する磁石に対し、ゾル液を、ディップコーティング法にて、表12に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面に膜厚0.7 $\mu$ m（破面の電子顕微鏡観察で測定）のTi酸化物被膜（TiO<sub>2</sub>、被膜：0<x $\leq$ 2）を形成した。このゾルゲル成膜法によって得られたTi酸化物被膜を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、200時間までは発錆を招くことはなかった（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0097】実施例23：実施例19の工程Aと同様の方法で作製されたボンド磁石50個（見かけ容積0.1l、重量650g）と見かけ容積2lの直径1.2mm、長さ1.5mmの短円柱状Al微粉生成物質（ワイ\*

\*ヤーをカットしたもの）を容積3.0lの振動バレル装置の処理槽に投入し（合計投入量は処理槽内容積の72vol%）、振動数60Hz、振動振幅2mmの条件にて乾式的に処理を2時間行った。この操作により生成したAl微粉は、長径が0.1 $\mu$ m以下の超微粉から最も大きいもので長径が5 $\mu$ m程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてAlK $\alpha$ 線強度測定を行ったところ、磁石表面の磁性粉上には膜厚0.4 $\mu$ mのAl微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。さらに、磁石表面の樹脂部分は、Al微粉からなる被着層で被覆されていることがわかった。

【0098】実施例24：ゾル液を、表10に示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表11に示す組成、粘度およびpHで調整した。実施例23で得られた磁石表面全体にAl微粉からなる被着層を有する磁石に対し、ゾル液を、ディップコーティング法にて、表12に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面に膜厚0.5 $\mu$ m（破面の電子顕微鏡観察で測定）のSi-Al複合酸化物被膜（SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、被膜：0<x $\leq$ 2・0<y $\leq$ 3）を形成した。このゾルゲル成膜法によって得られたSi-Al複合酸化物被膜を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、200時間までは発錆を招くことはなかった（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0099】

【表10】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例20	テトラメトキシシラン	硝酸	なし	エタノール
実施例22	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA
実施例24	テトラエトキシシラン+アルミニウムブトキシド	酢酸	なし	エタノール+IPA

IPA：イソプロピルアルコール

【0100】

※ ※ 【表11】

	M化合物割合割合 (mass%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/M化合物	安定化剤/M化合物	水/M化合物		
実施例20	10 (SiO <sub>2</sub> 換算)	0.001	0	1	1.8	3.2
実施例22	5 (TiO <sub>2</sub> 換算)	0.005	1.5	3	1.8	2.6
実施例24	5 (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算)	2	0	5	1.5	4.1

注) M化合物：金属化合物  
実施例24におけるAl/(Si+Al)=0.1(モル比)

【0101】

★ ★ 【表12】

	引き上げ速度(cm/min)	熱処理	備考
実施例20	5	100℃X20min	(引き上げ→熱処理)X5
実施例22	10	150℃X20min	(引き上げ→熱処理)X5
実施例24	5	150℃X20min	(引き上げ→熱処理)X5

【0102】実施例25：パルコート3753（製品名：日本パーカライジング社製のTi-リン酸系化成処理液）35gを水1lに溶解して調整した処理液（pH3.8）に、実施例17で得られた磁石表面全体にA

l微粉からなる被着層を有する磁石を、浴温40℃で1分間浸漬した後、100℃で20分間乾燥し、その表面にTi含有化成処理被膜を形成した。得られた被膜中のTi含有量は、磁石表面1m<sup>2</sup>上に形成された被膜あた

り10mgであった。この化成処理被膜を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、200時間までは発錆を招くことはなかった（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0103】実施例26：パルコート3756MAおよびパルコート3756MB（いずれも製品名：日本パーカライジング社製のZr-リン酸系化成処理用液）各10gを水1lに溶解して調整した処理液（pH3.2）に、実施例17で得られた磁石表面全体にAl微粉からなる被着層を有する磁石を、浴温50℃で1分30秒間浸漬した後、120℃で20分間乾燥し、その表面にZr含有化成処理被膜を形成した。得られた被膜中のZr含有量は、磁石表面1m<sup>2</sup>上に形成された被膜あたり16mgであった。この化成処理被膜を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、200時間までは発錆を招くことはなかった（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0104】実施例27：

（工程A）例えば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鋳造インゴットを粉砕し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって17Nd-1Pr-75Fe-7B組成の縦23mm×横10mm×高さ6mm寸法の焼結磁石を作製した。この磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置したところ、6時間で点錆が発生した（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0105】（工程B）工程Aで得られた磁石30個（見かけ容積0.1l、重量320g）と見かけ容積2lの直径0.8mm、長さ1mmの短円柱状Al微粉生\*

\*成物質（ワイヤーをカットしたもの）を容積3.5lの振動バレル装置の処理槽に投入し（合計投入量は処理槽内容積の60vol%）、振動数60Hz、振動振幅1.5mmの条件にて乾式的に処理を5時間行った。この操作により生成したAl微粉は、長径が0.1μm以下の超微粉から最も大きいもので長径が5μm程度であった。上記の処理によって得られた磁石について、標準試料を用いてAlKα線強度測定を行ったところ、磁石表面には膜厚0.6μmのAl微粉からなる被着層が形成されていることがわかった。この磁石表面全体にAl微粉からなる被着層を有する磁石を、80℃、相対湿度90%の条件下に放置しても、24時間までは発錆を招くことはなかった（表面状況についての30倍の顕微鏡観察による）。

【0106】

【発明の効果】本発明の希土類系永久磁石は、磁石表面を構成する金属上に実質的に金属微粉のみからなる被着層が強固にかつ高密度に形成されている。さらに本発明をボンド磁石に適用した場合には、磁石表面の既に硬化した樹脂部分も金属微粉からなる被着層で被覆することができるので、樹脂やカップリング剤などの第三の成分を用いることなく、磁石表面全体に均一にしかも強固に導電層を形成することが可能となる。従って、電気めっき処理などにより、耐食性に優れた被膜の形成を高い膜厚寸法精度で行うことができ、磁石寸法精度の向上を図ることが可能となる。また、金属微粉からなる被着層自体に防錆効果があるので、それ自体が磁石の防錆層としての役割を果たす。

フロントページの続き

(72)発明者 菊井 文秋  
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

Fターム(参考) 4K024 AA03 AA09 AB01 AB02 BA02  
BA12 BB14 CB02 DA01 DA10  
GA04  
5E040 AA03 AA04 AA07 BB03 BC01  
CA01 HB14 NN05  
5E062 CD04 CD05 CG07